

536,596
26 MAY 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/052960 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 69/48**,
C08H 1/00, C04B 24/28

PLANK, Johann [DE/DE]; Gräfin-Adelheid-Strasse 9,
83308 Trostberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014088

(74) **Anwalt: WEICKMANN & WEICKMANN**; Postfach
860 820, 81635 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AU, CA, NO, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität**:
102 57 701.3 11. Dezember 2002 (11.12.2002) DE
103 14 354.8 31. März 2003 (31.03.2003) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): DEGUSSA CONSTRUCTION POLYMERS
GMBH** [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trost-
berg (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): SPINDLER, Chris-
tian** [DE/DE]; Marienplatz 25, 83512 Wasserburg (DE).

(54) **Title: POLYAMIDE-BASED WATER-SOLUBLE BIODEGRADABLE COPOLYMERS AND THE USE THEREOF**

(54) **Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE, BIOLOGISCH ABBAUBARE COPOLYMERE AUF POLYAMIDBASIS UND DEREN
VERWENDUNG**

(57) **Abstract:** The invention relates to polyamide-based water-soluble biodegradable copolymers and containing at least one graft lateral chain consisting of aldehydes and sulphurous acids and the salts thereof and eventually of at least one of the following compounds: ketones, aromatic alcohols, (derivatives of) urea and amino-s-triazines. Used polyamide-type compounds are preferably embodied in the form of natural polyamides like caseins, gelatines, collagens, bone glue, serum albumins, and soybean proteins or the degradable products thereof, and synthetic polyamides such as aspartic acids or copolymers of aspartic and glutamic acids. The inventive copolymers are, in particular produced by graft polymerisation at a temperature ranging from 10 °C to 250 °C, preferably in the presence of a solvent like water, and by heat drying. Said copolymers are in particular used in the form of a solvent or a water-retaining agent for inorganic binders and pigments. Said copolymers are especially characterised in that they slightly delay setting when associated with hydraulic binding matters.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben werden wasserlösliche, biologisch abbaubare Copolymere auf Polyamidbasis, die mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette aufgebaut aus Aldehyden und Schwefel-haltigen Säuren und deren Salzen und gegebenenfalls mindestens einer Verbindung der Reihe Ketone, aromatische Alkohole, Harnstoff(-Derivate) und Amino-s-triazine enthalten. Dabei werden als bevorzugte Polyamid-Komponenten natürliche Polyamide, wie Caseine, Gelatine, Kollagene, Knochenleime, Blutalbumine und Sojaproteine bzw. deren Abbauprodukte und synthetische Polyamide, wie Polyasparaginsäuren oder Copolymere aus Asparagin- und Glutaminsäure eingesetzt. Diese Copolymere werden vor allem durch Pfropfpolymerisation bei Temperaturen zwischen - 10 und 250 °C, vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels, wie z.B. Wasser, oder aber durch thermische Trocknung erhalten, und sie werden insbesondere als Fließmittel oder Wasserretentionsmittel für anorganische Bindemittel und Pigmente eingesetzt, wobei sie vor allem zusammen mit hydraulischen Bindemitteln eine nur gering ausgeprägte abbindeverzögernde Wirkung entfalten.

WO 2004/052960 A1

- 1 -

Wasserlösliche, biologisch abbaubare Copolymere auf Polyamidbasis und deren Verwendung

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche, bioabbaubare Copolymere auf Polyamidbasis und deren Verwendung.

5

Polykondensationsprodukte als solche und insbesondere deren Verwendung im bauchemischen Bereich sind aus dem Stand der Technik hinlänglich bekannt.

10 So werden Polykondensate als sogenannte Hochleistungsfließmittel eingesetzt. Diese umfassen sulfonierte Aminoplastbildner, sulfonierte Naphthalin- und Phenol-Formaldehydharze sowie sulfonierte Aceton-Formaldehydharze.

15 Die Patente DE 1 671 017 und DE 195 38 821 beschreiben sulfonierte Polykondensationsprodukte aus Amino-s-triazinen und Formaldehyd; aus US 5,891,983 sind Kondensationsprodukte aus Triazinen und Glyoxalsäure bekannt. Polykondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd beschreiben die Patentdokumente US 2,141,569,
20 DE 2 007 603 und EP 214 412. Hochleistungsfließmittel, die durch die Reaktion von Ketonen mit Aldehyden erhalten werden sind in US 4,585,853 vorbeschrieben.

25 Wässrige Suspensionen von anorganischen Pulvern wie Tonen, Silikaten oder anorganischen Bindern werden in der Praxis für bestimmte Anwendungen oft mit Additiven versetzt. Die Gruppe der Fließmittel dient dabei dazu, die Verarbeitbarkeit der mit ihnen versetzten Suspensionen zu verbessern. Bei diesen Additiven handelt es sich in der Regel um (Poly) elektrolyte, die das rheologische Verhalten der Suspensionen unter
30 Scherung beeinflussen:

- 2 -

Die einzelnen Partikel des suspendierten Stoffes besitzen z.B. gleichzeitig positive und negative Oberflächenladungen, wodurch zwischen den Partikeln anziehende Coulomb-Kräfte wirken, die zur Agglomeratbildung führen und die die Viskosität der Suspension erheblich erhöhen. Aufgrund ihrer Struktur adsorbieren die beschriebenen Additive an die Oberflächen des suspendierten Materials. Die polymeren Additive neutralisieren dabei entweder den positiven oder den negativen Anteil der Oberflächenladung, so dass sich die einzelnen Feststoffteilchen in der Suspension elektrostatisch abstoßen. Eine Agglomeratbildung wird so verhindert, bestehende Agglomerate werden aufgebrochen. Als Folge verringert sich die Viskosität der Suspension erheblich. In bauchemischen Anwendungen wird der beschriebene Effekt besonders zur Herstellung von Zementsuspensionen genutzt.

Viele andere suspendierte Stoffe, wie Calciumsulfat-Bindemittel, Calciumcarbonat oder verschiedene Pigmente besitzen nur positive oder nur negative Oberflächenladungen. Hier wird die elektrolytische Abstoßung durch Adsorption der Polyelektrolyte auf die Partikeloberflächen verstärkt.

Für die Herstellung gut verarbeitbarer Suspensionen hydraulischer Bindemittel muss in der Regel deutlich mehr Wasser eingesetzt werden, als für das chemische Abbinden des Klinkers notwendig ist. Das überschüssige Wasser verdampft nach dem Abbinden und führt zu einer deutlich weniger kompakten, hydratisierten Phase, was wiederum in einer deutlich verringerten Festigkeit der abgebundenen Phase resultiert. Durch den Einsatz von Fließmitteln kann nun die Menge des erforderlichen Wassers bei unveränderter Verarbeitbarkeit verringert werden. Dies führt zu deutlich verbesserten Druckfestigkeiten der abgebundenen Phasen.

Von vielen im Stand der Technik beschriebenen Polykondensaten ist bekannt, dass diese in aller Regel nicht biologisch abbaubar sind. Somit können sich diese Verbindungen in der Umwelt anreichern und zur Kontamination von Böden oder Gewässern beitragen.

Dies ist von besonderer Relevanz, wenn Zementschlämmen z.B. mit Trinkwasser oder landwirtschaftlichen Anbauflächen in Kontakt kommen. Besonders erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang auch die
5 Verwendung von Fließmitteln bei der Exploration und Produktion von Erdöl oder Erdgas auf hoher See, also im sogenannten off-shore-Bereich. Hier finden Fließmittel für zementäre Systeme in der Konstruktion von Bohrplattformen und in der Bohrlochzementierung Anwendung. Die eingesetzten Fließmittel können im ersten Fall durch Seewasser
10 ausgewaschen und im letzteren Fall aus der Zementschlämme in wasserführende Formationsschichten übertreten. Deswegen sind nach der „Konvention für den Schutz der Marinen Umwelt im Nord-Ost-Atlantik“ (OSPAR Convention) bioabbaubare Produkte beim Einsatz in mariner Umgebung zu bevorzugen.

15 Als Stand der Technik sind bereits einige bioabbaubare Fließmittel für Zementschlämmen beschrieben, wie z.B. in US 6,019,835, aus der modifizierte Lignosulfonate als bioabbaubare Fließmittel bekannt sind. Die vorveröffentlichte US-Anmeldung 2002/0005287 beschreibt
20 Polyasparaginsäure als bioabbaubares Hochleistungsfließmittel.

Zwar sind diese Fließmittel biologisch abbaubar, sie weisen aber in der Regel den großen Nachteil auf, dass sie in Zementschlämmen ein abbindeverzögerndes Verhalten entfalten.

25 Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche und biologisch abbaubare Copolymere auf Polyamidbasis bereitzustellen, die als Hochleistungsfließmittel eingesetzt werden können und die dabei das hydraulische Abbinden des Klinkers kaum verzögern.

30 Gelöst wurde diese Aufgabe mit entsprechenden Copolymeren, die mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette aufgebaut aus Aldehyden und Schwefel-haltigen Säuren oder deren Salzen enthalten.

Überraschend wurde mit den erfindungsgemäßen Copolymeren festgestellt, dass sie nicht nur entsprechend der Aufgabenstellung als Fließmittel im Hochleistungsbereich eingesetzt werden können und generell eine nur
5 wenig ausgeprägte verzögernde Wirkung entfalten, sondern dass sie auch ihre vorteilhaften Eigenschaften unter Extrembedingungen wie hohe Temperaturen, hohe Drücke und hohe Salzkonzentrationen entfalten, was so nicht zu erwarten war.

10 Darüber hinaus wurde vollkommen unerwartet gefunden, dass die erfindungsgemäßen Copolymere auch als Wasserretentionsmittel geeignet sind. Wasserretentionsmittel dienen dazu, das Entweichen von Wasser aus Schlämmen anorganischer oder organischer Binder oder Pigmente zu verhindern. Ursache für den Wasserverlust sind meist Kapillarkräfte, die von
15 porösen Untergründen ausgehen. Wasserretentionsmittel können entweder durch ihre chemische Struktur Wasser an sich binden oder aber die Ausbildung eines dichten Filterkuchens auf dem Untergrund fördern.

Wasserretentionsbindemittel werden zu diesem Zweck z.B. in Putzen,
20 Fliesenklebern, Fugenmörteln, Spachtel- und Selbstverlaufmassen sowie Tiefbohrzementschlämmen eingesetzt. Außerdem werden sie unter anderem auch in wässrigen Tonsuspensionen, die z.B. als Bohrflüssigkeiten dienen können, verwendet. Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Verbindungen mit derartigen Fähigkeiten bekannt. So beschreibt EP-A 1090
25 889 Mischungen aus Ton und Guar als Wasserretentionsmittel. DE-OS 195 43 304 und US 5,372,642 offenbaren Cellulosederivate als Wasserretentionsmittel, EP-A 116 671, EP-A 483 638 und EP-A 653 547 synthetische Polymere, die als Comonomer acrylamidosubstituierte Sulfonsäuren enthalten. Alle beschriebenen Polymere sind aber entweder
30 nicht biologisch abbaubar oder aber sind bei hohen Temperaturen instabil. Die Copolymere gemäß Erfindung sind im Gegensatz dazu aber bioabbaubar und sie degradieren bei hohen Temperaturen in deutlich geringerem Ausmaß.

Als bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Copolymere anzusehen, die die Polyamid-Komponente in Anteilen von 5 bis 80 Gew.-% und bevorzugt von 10 bis 60 Gew.-%, die Aldehyd-Komponente in Anteilen von 5 bis 90 Gew.-% und bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-% und die Schwefel-haltige Säure-Komponente in Anteilen von 5 bis 60 Gew.-% und bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-% enthalten.

Als besonders vorteilhaft hat es sich gezeigt, wenn die neuen Copolymere als Polyamid-Komponente natürliche Polyamide, vor allem in Form von Caseinen, Gelatinen, Kollagenen, Knochenleimen, Blutalbuminen und Sojaproteinen, synthetische Polyamide und hier besonders Polyasparaginsäuren oder Copolymere aus Asparagin- und Glutaminsäure aufweisen. Die Erfindung schließt ebenfalls Polyamidkomponenten ein, die durch Oxidation, Hydrolyse oder Depolymerisation, wie z.B. durch enzymatischen Abbau aus den oben erwähnten Polyamiden hervorgehen, sowie beliebige Mischungen der genannten Vertreter.

Als erfindungswesentlich sind die den Copolymeren aufgepfropften Seitenketten anzusehen, wobei als aufgepfropfte Aldehyde solche auf Basis Paraformaldehyd, Paraldehyd und/oder unverzweigter nichtaromatischer Aldehyde, vorzugsweise mit 1 bis 5 C-Atomen, und insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd und Glyoxal zu bevorzugen sind. Anorganische Schwefelsalze, wie der schwefeligen oder der dischwefeligen Säure, also z.B. Sulfite, Hydrogensulfite und Disulfite von (Erd-)Alkalimetallen, von Aluminium, Eisen und Ammonium stellen die bevorzugte Basis für aufgepfropfte Schwefel-haltige Säuren oder deren Salze dar. Als organische Sulfonsäuren werden Naphthalin- und Benzolsulfonsäuren bevorzugt.

Werden anorganische schwefel-haltige Säuren oder deren Salze zur Synthese der Polymeren verwendet, so wird bei den erfindungsgemäßen wasserlöslichen und biologisch abbaubaren Copolymere auf Polyamidbasis vorzugsweise noch mindestens eine weitere Verbindung zum Aufbau der

Seitenkette(n) eingesetzt.

In diesem Fall kommen als weitere aufgepfropfte Verbindungen Ketone, insbesondere solche auf Basis nichtaromatischer Ketone und hier vor allem 2-Propanon, 2-Butanon oder Brenztraubensäure in Frage. Als geeignet für die erfindungsgemäßen Copolymere haben sich aber auch aufgepfropfte aromatische Alkohole auf Basis von Phenolen, Kresolen, Catecholen oder Resorcinen erwiesen und Aminoplastbildner, insbesondere Dicyandiamid, Amino-s-triazine und Harnstoff(-Derivate). Als besonders geeignete Amino-s-triazine sind solche auf Basis von Melamin(-Derivaten) und besonders bevorzugt solche auf Basis von Melamin anzusehen.

Diese weiteren Verbindungen sollten in den Copolymer-Seitenketten bevorzugt in Anteilen von 5 bis 85 Gew.-% und insbesondere in Anteilen von 10 bis 70 Gew.-% enthalten sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich vor allem auch Copolymere als besonders vorteilhaft gezeigt, die nach einem speziellen Verfahren hergestellt wurden:

Bevorzugt wird dabei eine Pfropfpolymerisation bei Temperaturen zwischen -10 und 250 °C und insbesondere zwischen 0 und 130 °C, die vorzugsweise jeweils in Gegenwart eines Lösemittels und insbesondere in Gegenwart eines polaren Lösemittels wie Wasser oder Dimethylsulfoxid durchgeführt wird.

Die Erfindung berücksichtigt aber auch die Bildung der Pfropfpolymere durch thermische Behandlung, wie z.B. durch Co-Trocknung des Polyamids und des zu pfropfenden Polymers.

Insbesondere sind Copolymere geeignet, zu deren Seitenketten-Aufbau aus den einzelnen Bausteinen („grafting from“) als Lösemittel Wasser oder andere polare Lösemittel eingesetzt werden können. Polymere mit höheren

- 7 -

Molmassen können dabei erhalten werden, wenn entweder wasserfrei gearbeitet oder aber das Wasser während der Reaktion destillativ abgetrennt wird.

5 Neben der Modifizierung des Polyamids in Lösung kann aber auch in Substanz gepfropft werden. Auch mit dieser Variante werden Polymere mit vergleichsweise großer Molmasse erhalten. Sind die auf das Polyamid zu pfropfenden Aldehyde in Lösemitteln löslich, die nicht mit Wasser mischbar sind, so können die Pfropfpolymere durch Grenzflächenkondensation
10 aufgebaut werden: Dazu wird z.B. Sojaproteinisolat in der wässrigen Phase und die zu pfropfenden niedermolekularen Verbindungen in einer organischen Phase gelöst. Durch starkes Vermischen der beiden Phasen (z.B. durch einen Turax-Rührer) kann die Polykondensation an der Grenzfläche zwischen wässriger und organischer Phase stattfinden.

15

Die erfindungsgemäßen gepfropften Copolymere können aber auch durch kovalente Verknüpfung der Kondensations- bzw. Additionsprodukte mit dem Polyamidrückgrat aufgebaut werden („grafting onto“), was ebenfalls durch Reaktion in Lösung oder in Substanz erfolgen kann. Als Lösemittel sind
20 hierbei wiederum Wasser oder das Dimethylsulfoxid bevorzugt.

Neben den beschriebenen Möglichkeiten zur kovalenten Verknüpfung der Polymere in Lösung oder in Substanz können die Copolymere erfindungsgemäß auch während der thermischen Co-Trocknung einer
25 Lösung, die beide Polymere enthält, erzeugt werden. Hierbei kommt vor allem Wasser als Lösemittel in Frage. Der Trocknungsvorgang erfolgt am Besten durch Sprühtrocknung oder Walzentrocknung.

Alle Pfropfungsreaktionen sollten in einem Temperaturbereich zwischen
30 -10 °C und 250 °C durchgeführt werden. Wenn in Lösung gearbeitet wird, ist ein Temperaturbereich zwischen 0 °C und 130 °C bevorzugt. Es kann bei Normaldruck, aber auch bei erhöhtem Druck gearbeitet werden.

Neben den gepfropften Copolymeren selbst und den bevorzugt hergestellten Varianten beansprucht die vorliegende Erfindung auch deren Verwendung als Fließmittel für anorganische Bindemittel und Pigmente und insbesondere als Fließmittel für hydraulische Bindemittel. In diesem Zusammenhang sei
5 nochmals erwähnt, dass sich die erfindungsgemäßen Copolymere vor allem durch die nur gering ausgeprägte abbindeverzögernde Wirkung auszeichnen. So hat sich z.B. herausgestellt, dass die als Fließmittel eingesetzten Copolymere eine im Vergleich zu Polyasparaginsäure deutlich reduzierte Abbindezeit von Zementschlämmen bedingen.

10 Daneben beansprucht die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere als Wasserretentionsmittel. Auch hier ist die mit den erfindungsgemäßen Polymeren erreichbare geringe Abbindezeit von Vorteil.

15 Das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Copolymere ist insgesamt in keiner Weise eingeschränkt, doch haben sich für die speziellen Verwendungszwecke bestimmte Bereiche als durchaus vorteilhaft erwiesen. Werden die beanspruchten Copolymere als Fließmittel verwendet, sollten
20 sie gemäß vorliegender Erfindung eine Molmasse $\overline{M}_n < 50\,000$ g/mol aufweisen. Werden die erfindungsgemäßen Copolymere als Wasserretentionsmittel eingesetzt, so hat sich eine Molmasse $\overline{M}_n > 50\,000$ g/mol als vorteilhaft erwiesen, wobei Molmassen \overline{M}_n von $> 80\,000$ g/mol besonders geeignet sind.

25 Hinsichtlich der Verwendung der vorgeschlagenen Copolymere sieht die vorliegende Erfindung auch deren Kombination mit modifizierten und/oder nicht modifizierten Polysacchariden vor, wobei modifizierte Cellulosen und dabei insbesondere Hydroxyalkylcellulosen mit C_{1-4} -Alkylresten als
30 besonders bevorzugt angesehen werden. Mit dieser Erfindungsvariante werden unabhängig von der Molmasse der erfindungsgemäßen Copolymere synergistische Wasserretentionseffekte erzielt, was vor allem im Hinblick auf

die Copolymere mit $\overline{M}_n < 50\,000$ g/mol erstaunlich ist, die ja im Rahmen der Erfindung in dieser Größenordnung singulär eine Fließmittelwirkung zeigen.

Beschrieben werden wasserlösliche, biologisch abbaubare Copolymere auf Polyamidbasis, die mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette aufgebaut aus Aldehyden und Schwefel-haltigen Säuren und deren Salzen und gegebenenfalls mindestens einer Verbindung der Reihe Ketone, aromatische Alkohole, Harnstoff(-Derivate) und Amino-s-triazine enthalten. Dabei werden als bevorzugte Polyamid-Komponenten natürliche Polyamide, wie Caseine, Gelatinen, Kollagene, Knochenleime, Blutalbumine und Sojaproteine bzw. deren Abbauprodukte und synthetische Polyamide, wie Polyasparaginsäuren oder Copolymere aus Asparagin- und Glutaminsäure eingesetzt. Diese Copolymere werden vor allem durch Pfropfpolymerisation bei Temperaturen zwischen -10 und 250 °C, vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels, wie z.B. Wasser, oder aber durch thermische Trocknung erhalten, und sie werden insbesondere als Fließmittel oder Wasserretentionsmittel für anorganische Bindemittel und Pigmente eingesetzt, wobei sie vor allem zusammen mit hydraulischen Bindemitteln eine nur gering ausgeprägte abbindeverzögernde Wirkung entfalten.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Vorteile der wasserlöslichen und biologisch abbaubaren Copolymere auf Polyamidbasis gemäß Erfindung.

Beispiele

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

20 g Casein wurden in 210 g Wasser gelöst und 17,5 g Natriumsulfit sowie 16,5 g Aceton zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde dann auf 60 °C erwärmt und es wurden 80 g einer 30 %-igen wässrigen Formaldehydlösung zugetropft. Anschließend wurde 2 h bei 70 °C

nachgerührt und der pH-Wert der Reaktionslösung mit Ameisensäure auf pH 7,0 eingestellt. Die Reaktionslösung wurde schließlich im Vakuum auf die Hälfte eingengt, um das durch die konkurrierende Canizarro-Reaktion entstandene Methanol zu entfernen.

5

Beispiel 2:

240 g Gelatine wurden in 600 g Wasser gelöst und 100 g Natriumsulfit sowie 100 g Aceton zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 60 °C erwärmt und 360 g einer 30 %-igen wässrigen Formaldehydlösung zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung ca. 2 h bei 80 °C gerührt und mit Ameisensäure ein pH-Wert von ca. 7,0 eingestellt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum auf die Hälfte eingengt, um das durch die konkurrierende Canizarro-Reaktion gebildete Methanol zu entfernen.

10

15 Beispiel 3:

100 g Natriumsulfit und 100 g Aceton wurden in 250 g Wasser gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf 60 °C erwärmt. Danach wurden 467 g einer 30 %-igen wässrigen Formaldehydlösung zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 40 min bei 70 °C gerührt, es wurden zur Reaktionslösung 7,26 g Natriumpyrosulfit zugesetzt und dann weitere 30 min gerührt. Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von ca. 7,0 eingestellt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum auf die Hälfte eingengt, um das durch die konkurrierende Canizarro-Reaktion gebildete Methanol zu entfernen. Die Reaktionslösung wurde mit 6 L destilliertem Wasser verdünnt und 340 g Casein eingerührt. Die resultierende Polymerlösung wurde getrocknet, wobei die Pfropfung erfolgte.

20

25

Beispiel 4:

100 g Sojaproteinisolat wurden in 600 g Wasser eingetragen. Der pH-Wert wurde mit Natriumhydroxid auf ca. 13 eingestellt. Anschließend wurden 104 g Natriumsulfit und 98 g Aceton zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. 356 g einer 30 %-igen Formaldehydlösung wurden

30

- 11 -

zugetropft und die Reaktionslösung weiter gerührt. Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde mit Ameisensäure auf pH 7,0 eingestellt. Die Reaktionslösung wurde schließlich im Vakuum auf die Hälfte eingeeengt, um das durch die konkurrierende Canizarro-Reaktion entstandene Methanol zu entfernen.

Beispiel 5:

15,9 g Polyasparaginsäure wurden in 100 g Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf ca. 2 °C abgekühlt. Anschließend wurden 34,8 g Natriumsulfit und 36,0 g Brenzkatechin zugegeben. Dann wurden 40,9 g Acetaldehyd so zugetropft, dass die Temperatur der Vorlage 12 °C nicht überstieg. Nach vollendeter Zugabe des Acetaldehyds wurde die Reaktionstemperatur auf 75 °C erhöht und die Reaktionslösung bei dieser Temperatur über weitere zwei Stunden gerührt. Die Lösung wurde auf 20 °C abgekühlt, mit Ameisensäure auf pH 7,0 eingestellt und im Vakuum auf ca. die Hälfte eingeeengt.

Beispiel 6:

39,77 g Gelatine wurden in 100 mL Dimethylsulfoxid eingebracht. Anschließend wurden 17,4 g Natriumsulfit und 16,4 g Harnstoff eingerührt. Die Vorlage wurde auf 60 °C erwärmt und dann 6,9 g einer 40 %-igen wässrigen Glyoxallösung zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 75 °C erwärmt und zwei Stunden bei dieser Reaktionstemperatur gehalten. Das Dimethylsulfoxid wurde unter reduziertem Druck entfernt.

Beispiel 7:

150 g einer 30%-igen wässrigen Formaldehydlösung wurden vorgelegt und auf 30 °C erwärmt. Nachdem 63 g Melamin und 50 g Natriumpyrosulfit zugegeben waren, wurden 95 g einer 15%-igen Natronlauge eingetragen. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur auf 75 °C erhöht, es wurden 280 g Wasser zugegeben, der pH-Wert mit Schwefelsäure auf ca. 3,0 eingestellt, 79 g einer 40 % igen wässrigen Lösung von Polyasparaginsäure zugegeben und weitere zwei Stunden bei 75 °C gerührt.

- 12 -

Die Reaktionslösung wurde bei 80 °C unter reduziertem Druck auf ca. ein Drittel eingengt. Danach wurde der pH-Wert mit Natronlauge auf ca. 7,0 erhöht.

5 Anwendungsbeispiele:

Beispiel 8:

Die Verflüssigungswirkung der erfindungsgemäßen Copolymere auf Zementschlämmen mit handelsüblichem Bauzement wurde mit Hilfe des
10 Fließmaßes bestimmt. Dazu wurden 1,5 g Polymer in 140 g Leitungswasser gelöst und anschließend 300 g Zement (CEM 1 42,5 R) zugegeben. Die Schlämme wurde 60 sec stehen gelassen und danach 120 sec intensiv verrührt. Die Schlämme wurde in einen auf einer Glasplatte stehenden Vicat-Ring ($H = 40$ mm, $d_{\text{klein}} = 65$ mm, $d_{\text{gross}} = 75$ mm) randgleich
15 eingegossen. Der Vicat-Ring wurde 2 cm angehoben und ca. 5 sec über die ausfließende Schlämme gehalten. Der Durchmesser der ausgeflossenen Schlämme wurde an zwei zueinander senkrecht liegenden Achsen gemessen. Die Messung wurde einmal wiederholt. Das arithmetische Mittel aller vier Messungen ergibt das Fließmaß. Folgende Fließmaße wurden
20 erhalten:

Tabelle 1:

Polymer (gemäß Beispiel)	Fließmaß [cm]
-	15
1	24
2	25
3	19
6	22

Beispiel 9:

25 Der verzögernde Einfluss der erfindungsgemäßen Copolymere auf das Abbindeverhalten salzhaltiger Zementschlämmen wurde mit der folgenden Formulierung untersucht:

- 13 -

792 g Zement (CEM I 32,5) wurden mit 1,0 Gew.-% Copolymer vermischt. 77 g Natriumchlorid wurden in 308 mL Wasser gelöst. Die Mischung Zement/Copolymer wurde in das Salzwasser eingerührt und in ein atmosphärisches Konsistometer (Chandler Engineering, Tulsa, Katalog-Nr. 12-95-1) mit 90 °C überführt. Die Abbindezeit wurde bei 90 °C bestimmt. Als Referenz wurde Polyasparaginsäure Natriumsalz (PAS) verwendet (Tabelle 2).

Tabelle 2:

Polymer (gemäß Beispiel)	Versteifungszeit [h:min]
-	1:05
PAS	> 6:00
2	3:07
3	4:30
7	5:10

Beispiel 10:

Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende der erfindungsgemäßen Copolymere in salzfreien Zementschlämmen wurden nach Vicat (DIN EN 196-3) bestimmt. Hierfür wurden 500 g Zement (CEM I 42,5 R) mit 210 g Leitungswasser und 2,5 g Copolymer vermischt. Die Mischung wurde homogenisiert und die Zementschlämme anschließend vermessen:

Tabelle 3:

Polymer (gemäß Beispiel)	Abbindebeginn nach [h:min]	Abbindeende nach [h:min]
-	6:30	7:50
1	7:00	11:30
2	7:50	11:20

Beispiel 11:

Die Verflüssigungswirkung der erfindungsgemäßen Copolymere in Calciumsulfatschlämmen wurde mit Hilfe des Fließmaßes bestimmt. Es wurden 2 g Copolymer in 180 g Leitungswasser gelöst und anschließend

- 14 -

500 g α -Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$) zugegeben. Die Schlämme wurde 60 sec stengelassen und danach 45 sec intensiv verrührt. Die Schlämme wurde in einen auf einer Glasplatte stehenden Vicat-Ring ($H = 40 \text{ mm}$, $d_{\text{klein}} = 65 \text{ mm}$, $d_{\text{gross}} = 75 \text{ mm}$) randgleich eingegossen. Der Vicat-Ring wurde 2 cm angehoben und ca. 5 sec über die ausfließende Schlämme gehalten. Der Durchmesser der ausgeflossenen Schlämme wurde an zwei zueinander senkrecht liegenden Achsen gemessen. Die Messung wurde einmal wiederholt. Das arithmetische Mittel aller vier Messungen ergibt das Fließmaß. Für das Copolymer gemäß Beispiel 1 wurde ein Fließmaß von 23 cm erhalten. Ohne Zusatz des Copolymers ergab sich ein Fließmaß von 13 cm.

Beispiel 12:

Die Dispergierwirkung der erfindungsgemäßen Copolymere in salzhaltigen Schlämmen wurde folgendermaßen untersucht:

700 g Zement (Joppa Lafarge Class H) wurden mit 0,5 % bwoc des Copolymers vermischt und anschließend in 364,4 g Salzwasser (27 Gew.-% NaCl) eingerührt. Die Zementschlämme wurde 20 min bei 38 °C konditioniert. Anschließend wurde die verflüssigende Wirkung der erfindungsgemäßen Copolymere mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters FANN 35 SA ($r_{\text{Rotor}} = 1,8415 \text{ cm}$, $r_{\text{Stator}} = 1,7245 \text{ cm}$, $h_{\text{Stator}} = 3,800 \text{ cm}$, $d_{\text{Ringspalt}} = 0,1170 \text{ cm}$) bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden mit denen einer Schlämme ohne verflüssigenden Zusatz (-) und einer Schlämme mit Polyasparaginsäure (PAS) verglichen (Tabelle 4).

Tabelle 4:

Polymer (gemäß Beispiel)	Schubspannung bei $\dot{\gamma} = 511 \text{ s}^{-1}$ Pa	Viskosität bei $\dot{\gamma} = 511 \text{ s}^{-1}$ mPas	Schubspannung bei $\dot{\gamma} = 10,2 \text{ s}^{-1}$ Pa	Viskosität bei $\dot{\gamma} = 10,2 \text{ s}^{-1}$ mPas
-	38,3	75	8,7	850
PAS	28,1	55	3,1	300
1	22,0	43	1,5	150
2	22,5	44	1,0	100
3	25,6	50	2,6	250
5	33,2	65	3,1	300
6	25,0	49	3,1	300

Beispiel 13:

Die erfindungsgemäßen Polymere sind als Wasserretentionsmittel für Gipsleime geeignet. Das Wasserrückhaltevermögen der mit den erfindungsgemäßen Polymeren behandelten Gipsleime wurde nach DIN 18 555 bestimmt. 350 g α -Halbhydrat wurden mit 210 g Leitungswasser, 0,25 g Retardan^(R) (Verzögerer für Gipse der Firma Tricosal, Illertissen) und 2,5 g des Copolymers gemäß Beispiel 4 vermischt und homogenisiert. Es wurde ein Wasserrückhaltevermögen von 70,9 % (Blindwert 41,5 %) erreicht.

Beispiel 14:

Die erfindungsgemäßen Polymere sind als Wasserretentionsmittel für Zementschlämmen geeignet. Das Wasserrückhaltevermögen der mit den erfindungsgemäßen Polymeren behandelten Zementschlämmen wurde nach DIN 18 555 bestimmt. 350 g CEM I 42,5 R Zement wurden mit 210 g Leitungswasser und 2,5 g des Copolymers gemäß Beispiel 4 vermischt und homogenisiert. Das Wasserrückhaltevermögen der Zementschlämme betrug 84,6 % (Blindwert 63,8 %).

Beispiel 15:

Die Bioabbaubarkeit der erfindungsgemäßen Copolymere wurde nach OECD 306 bestimmt. Die Bioabbaubarkeiten nach 28 Tagen wurden aus

dem Verhältnis von biologischem zu theoretischem Sauerstoffbedarf bestimmt und mit der Bioabbaubarkeit von Polyasparaginsäure (PAS) verglichen (Tabelle 5).

5 Tabelle 5:

Polymer (gemäß Beispiel)	biologische Abbaubarkeit nach 28 Tagen in %
PAS	35 %
2	38 %
3	42 %

Beispiel 16:

10 Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Copolymere zusammen mit modifizierten Polysacchariden hinsichtlich des Wasserrückhaltevermögens wurde mit folgender Zementschlämme untersucht:

15 700 g Zement (Joppa Class H) wurden mit 0,25 Gew.-% Hydroxyethylcellulose und 1,0 % Gew.-% des Copolymers 2, jeweils bezogen auf den Zement-Gehalt, vermischt und anschließend in 266 g Wasser eingerührt. Die Zementschlämme wurde 20 min bei 88 °C konditioniert. Das Wasserrückhaltevermögen wurde gemäß API spec. 10 bei
20 70 bar und 88°C untersucht. Die erhaltenen Werte wurden mit denen einer Schlämme ohne Copolymer bzw. ohne Hydroxyethylcellulose verglichen. Während ohne Copolymer ein Wasserverlust von 350 mL und ohne Hydroxyethylcellulose ein Wasserverlust von 250 mL auftrat, ergab der kombinierte Einsatz beider Polymere einen Wasserverlust von nur 60 mL.

Ansprüche

1. Wasserlösliche, biologisch abbaubare Copolymere auf Polyamidbasis, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette aufgebaut aus Aldehyden und Schwefel-haltigen Säuren oder deren Salzen enthalten.
2. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Polyamid-Komponente in Anteilen von 5 bis 80 Gew.-% und bevorzugt von 10 bis 60 Gew.-%, die Aldehyd-Komponente in Anteilen von 5 bis 90 Gew.-% und bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-% und die Schwefel-haltige Säure-Komponente in Anteilen von 5 bis 60 Gew.-% und bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-% enthalten.
3. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Polyamid-Komponente natürliche Polyamide, besonders bevorzugt Caseine, Gelatinen, Kollagene, Knochenleime, Blutalbumine, Sojaproteine und deren durch Oxidation, Hydrolyse oder Depolymerisation entstandene Abbauprodukte, synthetische Polyamide, besonders bevorzugt Polyasparaginsäuren oder Copolymere aus Asparagin- und Glutaminsäure und deren durch Oxidation, Hydrolyse oder Depolymerisation entstandene Abbauprodukte sowie Mischungen daraus aufweisen.
4. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie aufgepfropfte Aldehyde auf Basis von Paraformaldehyd, Paraldehyd und/oder unverzweigter nichtaromatischer Aldehyde, vorzugsweise mit 1 bis 5 C-Atomen, und besonders bevorzugt Formaldehyd, Acetaldehyd und Glyoxal enthalten.
5. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch

- 18 -

gekennzeichnet, dass sie aufgepfropfte Schwefel-haltige Säuren (-Salze) auf Basis anorganischer Schwefelsalze, vorzugsweise Sulfite, Hydrogensulfite und/oder Disulfite von (Erd-)Alkalimetallen, von Aluminium, Eisen und/oder Ammonium enthalten.

5

6. Copolymere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenkette zusätzlich aus mindestens einer Verbindung der Reihe Ketone, aromatische Alkohole und Aminoplastbildner aufgebaut ist.

10 7. Copolymere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie die weitere(n) Verbindung(en) in Anteilen von 5 bis 85 Gew.-% und bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-% enthalten.

15 8. Copolymere nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Aminoplastbildner Dicyandiamid, Harnstoff-Derivate und/oder Amino-s-triazine enthalten sind.

20 9. Copolymere nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie aufgepfropfte Ketone auf Basis nichtaromatischer Ketone und besonders bevorzugt 2-Propanon, 2-Butanon oder Brenztraubensäure aufweisen.

25 10. Copolymere nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie aufgepfropfte aromatische Alkohole auf Basis von Phenolen, Kresolen, Catecholen oder Resorcinen enthalten.

30 11. Copolymere nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie aufgepfropfte Amino-s-triazine auf Basis von Melamin(-Derivate) und besonders bevorzugt Melamin aufweisen.

12. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Pfropfpolymerisation bei Temperaturen zwischen -10 und 250 °C und insbesondere zwischen 0 und 130 °C,

vorzugsweise jeweils in Gegenwart eines Lösemittels und insbesondere eines polaren Lösemittels wie Wasser oder Dimethylsulfoxid, oder durch thermische Behandlung hergestellt wurden.

5

13. Verwendung der Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Fließmittel für anorganische Bindemittel und Pigmente und besonders bevorzugt für hydraulische Bindemittel.

10

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere eine Molmasse $\overline{M}_n < 50\,000$ g/mol besitzen.

15. Verwendung der Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Wasserretentionsmittel.

15

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere eine Molmasse $\overline{M}_n > 50\,000$ g/mol besitzen.

17. Verwendung der Copolymere nach einem der Ansprüche 13 bis 16 in Verbindung mit modifizierten und/oder nicht modifizierten Polysacchariden.

20

18. Verwendung nach Anspruch 17 dadurch gekennzeichnet dass als Polysaccharide modifizierte Cellulosen und besonders bevorzugt Hydroxyalkylcellulosen mit Alkyl = C₁₋₄ eingesetzt werden.

25

PCT/EP 03/14088

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14088

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 2002/005287 A1 (REDDY B RAGHAVA ET AL) 17 January 2002 (2002-01-17) cited in the application claim 1</p>	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/14088

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1003444	B	28-02-1957	NONE	
DE 4421722	A	04-01-1996	DE 4421722 A1	04-01-1996
			US 6150437 A	21-11-2000
DE 4430362	A	29-02-1996	DE 4430362 A1	29-02-1996
			US 5558709 A	24-09-1996
US 2002005287	A1	17-01-2002	US 6273191 B1	14-08-2001
			US 6336505 B1	08-01-2002
			CA 2372876 A1	21-08-2002
			EP 1238952 A1	11-09-2002
			NO 20020797 A	22-08-2002
			US 2003006038 A1	09-01-2003
			US 2003217847 A1	27-11-2003
			CA 2334521 A1	09-08-2001
			EP 1123907 A2	16-08-2001
			NO 20010666 A	10-08-2001
			CA 2313835 A1	15-01-2001
			DE 60001295 D1	06-03-2003
			DE 60001295 T2	04-09-2003
			EP 1069091 A1	17-01-2001
			NO 20003616 A	16-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14088

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G69/48 C08H1/00 C04B24/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08H C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 03 444 B (BOEHME FETTCHÉMIE GMBH) 28. Februar 1957 (1957-02-28) Spalte 1, Zeile 12 - Spalte 2, Zeile 20; Ansprüche 1-3,5; Beispiel 7	1-10
A	DE 44 21 722 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 4. Januar 1996 (1996-01-04) Anspruch 1	13
A	DE 44 30 362 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 29. Februar 1996 (1996-02-29) Anspruch 1	13
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14088

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 2002/005287 A1 (REDDY B RAGHAVA ET AL) 17. Januar 2002 (2002-01-17) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1</p> <p>-----</p>	13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14088

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1003444	B	28-02-1957	KEINE
DE 4421722	A	04-01-1996	DE 4421722 A1 04-01-1996 US 6150437 A 21-11-2000
DE 4430362	A	29-02-1996	DE 4430362 A1 29-02-1996 US 5558709 A 24-09-1996
US 2002005287	A1	17-01-2002	US 6273191 B1 14-08-2001 US 6336505 B1 08-01-2002 CA 2372876 A1 21-08-2002 EP 1238952 A1 11-09-2002 NO 20020797 A 22-08-2002 US 2003006038 A1 09-01-2003 US 2003217847 A1 27-11-2003 CA 2334521 A1 09-08-2001 EP 1123907 A2 16-08-2001 NO 20010666 A 10-08-2001 CA 2313835 A1 15-01-2001 DE 60001295 D1 06-03-2003 DE 60001295 T2 04-09-2003 EP 1069091 A1 17-01-2001 NO 20003616 A 16-01-2001